

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-316136

(43)Date of publication of application : 10.11.2005

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 2004-134075

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.2004

(72)Inventor : KONO SHINICHI  
IWAI TAKESHI  
HAYASHI RYOTARO

## (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN AND ION IMPLANTATION METHOD

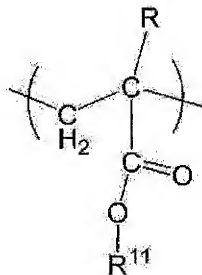
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To strike a balance between decrease in the price and dry etching durability in a positive resist composition using an acrylic resin.

SOLUTION: The positive resist composition is prepared by dissolving (A) a resist resin component and (B) an acid generating agent component in an organic solvent. The component (A) contains (A1) a resist resin component having a structural unit (a1), a structural unit (a2) and a structural unit (a3) and having the solubility with alkali increased by the effect of an acid. The structural unit is expressed by general formula (1).

The structural unit (a2) is derived from an ( $\alpha$ -low grade alkyl) acrylic acid ester having a lactone-containing monocyclic or polycyclic group.

The structural unit (a3) is derived from an ( $\alpha$ -low grade alkyl) acrylic acid ester having a polycyclic alicyclic hydrocarbon group containing a polar group. In general formula (1), R represents a hydrogen atom or a lower alkyl group, and R11 represents an acid dissociable solubility inhibiting group comprising a chain-type or tertiary alkyl group.



... (1)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-316136

(P2005-316136A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
GO3F 7/039	GO3F 7/039 GO1	2H025
GO3F 7/033	GO3F 7/033	
HO1L 21/027	HO1L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-134075 (P2004-134075)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成16年4月28日 (2004. 4. 28)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法及びバイオインプラントレーション方法

## (57) 【要約】

【課題】 アクリル系樹脂を用いたポジ型レジスト組成物において、価格の低減と耐ドライエッチング性の両立を実現する。

【解決手段】 (A) レジスト用樹脂成分及び (B) 酸発生剤成分を、有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、前記 (A) 成分が、(A1) 下記構成単位 (a1)、構成単位 (a2) 及び構成単位 (a3) を有する酸の作用にレジスト用樹脂成分を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

構成単位 (a1) : 下記一般式 (1) で表される単位。構成単位 (a2) : ラクトン含有単環又は多環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される単位。構成単位 (a3) : 極性基を含有する多環の脂環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される単位。

【化1】

## 【特許請求の範囲】

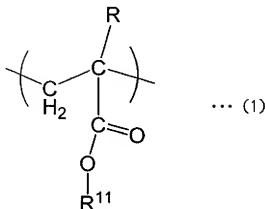
## 【請求項 1】

(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び (B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を、有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分が、(A1) 下記構成単位 (a1)、構成単位 (a2) 及び構成単位 (a3) を有する酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

構成単位 (a1) : 下記一般式 (1) で表される酸解離性溶解抑制基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

## 【化 1】



(式中、R は水素原子または低級アルキル基を示し、 $\text{R}^{11}$  は鎖状の第三級アルキル基からなる酸解離性溶解抑制基を示す。)

構成単位 (a2) : ラクトン含有単環又は多環式基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

構成単位 (a3) : 極性基を含有する多環の脂環式炭化水素基を含有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

## 【請求項 2】

前記構成単位 (a1) の酸解離性溶解抑制基が、tert-ブチル基である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 3】

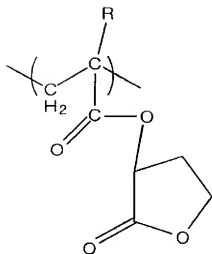
前記構成単位 (a2) が、下記一般式で表される構成単位であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

10

20

30

【化 2】



10

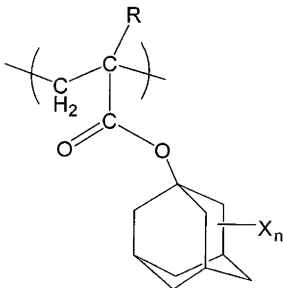
(式中、R は水素原子または低級アルキル基を示す。)

【請求項 4】

前記構成単位 (a 3) が、下記一般式で表される構成単位であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【化 3】



30

(式中、R は水素原子または低級アルキル基を示し、X は極性基を示し、n は 1 ～ 3 の整数である。)

【請求項 5】

前記有機溶剤が、乳酸エチル (EL) を含む請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 6】

前記有機溶剤が、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を含む請求項 5 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

さらに含窒素有機化合物を含有する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のイオンインプランテーション (イオン注入) 用ポ

50

ジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト層を形成し、該レジスト層に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト層を形成し、該レジスト層に対して選択的に露光処理を行い、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、該レジストパターンをマスクとして、イオンインプランテーションを行うことを特徴とするイオンインプランテーション方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法及びイオンインプランテーション方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g 線、i 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrF エキシマレーザー（248 nm）や ArF エキシマレーザー（193 nm）が導入されている。

20

このようなエキシマレーザー用レジストの一つとして、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たす化学増幅型レジスト組成物が知られており、その組成は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を基本的成分としている。該化学増幅型レジスト組成物には、酸発生剤と架橋剤とベース樹脂であるアルカリ可溶性樹脂とを含有するネガ型と、酸発生剤と酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂を含有するポジ型とがある。

30

【0003】

これまで、KrF エキシマレーザーリソグラフィーにおいて、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrF エキシマレーザー（248 nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシシチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基（保護基）で保護したものが一般的に用いられてきた。

そして、現在、半導体素子の微細化がますます進み、ArF エキシマレーザー（193 nm）を用いたプロセスの開発が精力的に進められ、これまで、様々な組成の ArF 用レジストが提案されている。その中で最も一般的な ArF 用レジストのベース樹脂としては、193 nm 付近における透明性が高いアクリル系樹脂が知られている。該アクリル系樹脂としては、耐ドライエッチング性に優れることから、そのエステル部（側鎖部）に、酸解離性溶解抑制基として、アダマンタン骨格のような多環の脂環式飽和炭化水素基を含有する（ $\alpha$ -低級アルキル）アクリル酸エステル〔（ $\alpha$ -低級アルキル）アクリレート〕から誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が一般的である（例えば、特許文献 1 参照）。

40

【特許文献 1】特開平 10-161313 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述の様なアダマンタン骨格のような多環の脂環式飽和炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基を含有するアクリル系樹脂は、その価格が高いという問題がある。したがって、アクリル系樹脂を用いたポジ型レジスト組成物において、価格の低減と耐

50

ドライエッチング性の両立が求められている。

また、イオンインプランテーション（イオン注入）工程において、価格を低減し、イオンの遮断性やレジストパターンの耐破壊性に優れるボジ型レジスト組成物が求められている。

#### 【0005】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、アクリル系樹脂を用いたボジ型レジスト組成物において、価格の低減と耐ドライエッチング性の両立を実現することを目的とする。また、本発明の他の目的は、低コストであって、イオンインプランテーション工程におけるイオンの遮断性やレジストパターンの耐破壊性を向上させることである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

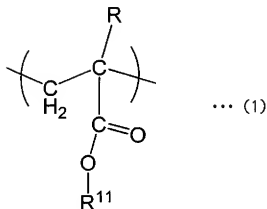
上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明のボジ型レジスト組成物は、（Ａ）酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び（Ｂ）露光により酸を発生する酸発生剤成分を、有機溶剤に溶解してなるボジ型レジスト組成物であって、

前記（Ａ）成分が、（Ａ１）下記構成単位（a 1）、構成単位（a 2）及び構成単位（a 3）を有する酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、を含有することを特徴とする。

構成単位（a 1）：下記一般式（1）で表される酸解離性溶解抑制基を含有する（ $\alpha$ -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

#### 【化1】



（式中、R は水素原子または低級アルキル基を示し、 $R^{11}$  は鎖状の第三級アルキル基からなる酸解離性溶解抑制基を示す。）

構成単位（a 2）：ラクトン含有単環又は多環式基を含有する（ $\alpha$ -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

構成単位（a 3）：極性基を含有する多環の脂環式炭化水素基を含有する（ $\alpha$ -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位。

また、イオンインプランテーション用（イオン注入）ボジ型レジスト組成物は、上記ボジ型レジスト組成物をイオンインプランテーション工程用として用いることを特徴とする。

また、本発明のレジストパターン形成方法は、本発明のボジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト層を形成し、該レジスト層に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とする。

また、イオンインプランテーション方法は、本発明のボジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト層を形成し、該レジスト層に対して選択的に露光処理を行い、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、該レジストパターンをマスクとして、イオンイン

ブランテーションを行うことを特徴とする。

【0007】

なお、本発明において、「 $(\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸」とは、 $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸と、アクリル酸の一方あるいは両方を意味する。また、「 $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸」とは、アクリル酸の $\alpha$ 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

「 $(\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステル」とは、 $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸エステルと、アクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。また、「 $\alpha$ -低級アルキルアクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルの $\alpha$ 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

【0008】

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「 $(\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、 $(\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

また「露光」には電子線等の「照射」も含まれる。

【発明の効果】

【0009】

本発明においては、アクリル系樹脂を用いたポジ型レジスト組成物において、価格の低減と耐ドライエッチング性の両立を実現することができる。

また、本発明においては、アクリル系樹脂を用いたポジ型レジスト組成物において、低コストであって、イオンインブランテーション工程におけるイオンの遮断性やレジストパターン耐破壊性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

〔ポジ型レジスト組成物〕

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A)酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び(B)露光により酸を発生する酸を発生する酸発生剤成分を、有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が特定の(A1)成分を含有する。

【0011】

(A)成分

【0012】

(A1)成分

(A1)成分は、前記構成単位(a1)、構成単位(a2)及び前記構成単位(a3)を有する。

構成単位(a1)は、露光前の(A1)成分をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制基(酸解離性溶解抑制基)を有し、露光後は、(B)成分から発生する酸の作用により該抑制基を解離することにより、(A1)成分のアルカリ可溶性を増大させる。これにより、(A)成分全体についても、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化させることができる。

【0013】

構成単位(a1)

構成単位(a1)は前記一般式(1)で表されるもので、鎖状の第三級アルキル基(環構造を有さず、かつ第3級炭素原子を持つアルキル基)からなる酸解離性溶解抑制基を有することが特徴である。このような構成単位(a1)は低価格なので、これを用いることによりレジスト組成物の低価格化が実現できる。

【0014】

一般式(1)において、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、いずれでもよい。該低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素数1~5のアルキ

ル基、より好ましくは炭素数1のメチル基が挙げられる。

【0015】

一般式(1)において、 $R^{1-1}$ は鎖状の第三級アルキル基である。具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基などが挙げられるが、低価格化の点からtert-ブチル基が好ましい。

【0016】

構成単位(a1)の割合は、例えば(A1)成分中、20～60モル%が好ましく、さらに好ましくは30～50モル%とされる。この範囲とすることにより、価格の低減と耐ドライエッチング性、イオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性とを両立させることができる。

【0017】

構成単位(a2)

構成単位(a2)は、ラクトン含有単環又は多環式基を含有する( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。これにより耐ドライエッチング性、イオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性が向上する。また、レジスト層と基板との密着性を高められ、微細なレジストパターンにおいても膜剥がれ等が起こりにくくなる。また、(A1)成分全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

【0018】

構成単位(a2)としては、( $\alpha$ -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル側鎖部にラクトン環からなる単環式基、またはラクトン環を有する多環の脂環式炭化水素基が結合した構成単位が挙げられる。 $\alpha$ -低級アルキル基については上記と同様である。

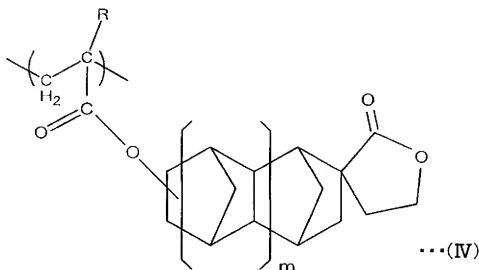
なお、このときラクトン環とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環を示し、これをひとつの目の環として数える。したがって、ここではラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

そして、単環式基、多環式基としては、具体的には、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた単環式基や、ラクトン環含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた多環式基などが挙げられる。

具体的には、構成単位(a2)としては、例えば以下の構造式(IV)～(VII)で表される構成単位が好ましい。

【0019】

【化2】

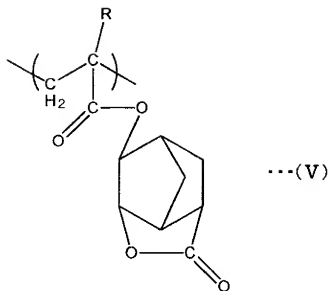


(式中、Rは前記に同じであり、mは0又は1である。)



【 0 0 2 0 】

【 化 3 】

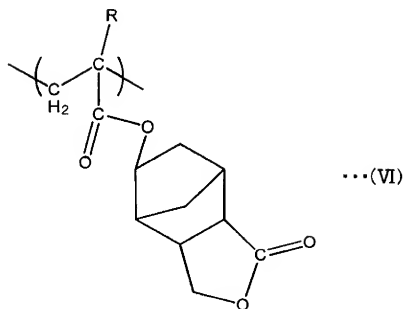


10

(式中、R は前記に同じである。)

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】



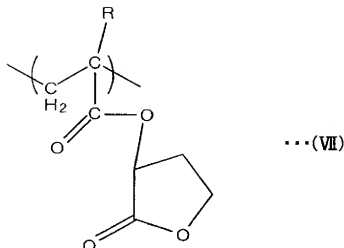
30

(式中、R は前記に同じである。)

【 0 0 2 2 】

40

【化 5】



10

(式中、R は前記と同じである。)

【0023】

20

これらの中でも前記一般式 (V I I) で表される構成単位が、低価格化と耐ドライエッチング性の両立の点、また低価格化とイオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性の両立の点から好ましい。

【0024】

構成単位 (a 2) は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、20～60モル%、特に20～50モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、耐ドライエッチング性やイオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性を向上させることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0025】

30

構成単位 (a 3)

構成単位 (a 3) は、極性基を含有する多環の脂環式炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。これにより耐ドライエッチング性、イオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性が向上する。また、(A 1) 成分全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

【0026】

α-低級アルキル基については上記と同様である。

極性基としては、水酸基、シアノ基 (C N 基) 等が挙げられ、特に水酸基、またはシアノ基が好ましい。

40

多環の脂環式炭化水素基は、不飽和でも飽和でもよいが、飽和であることが好ましい。そして、前記極性基は、当該脂環式炭化水素基を構成する炭素原子に結合していればよい。

多環の脂環式炭化水素基としては、ビスクロアルカン、トリクロアルカン、テトラクロアルカン等から1個の水素原子を除いた基等を例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

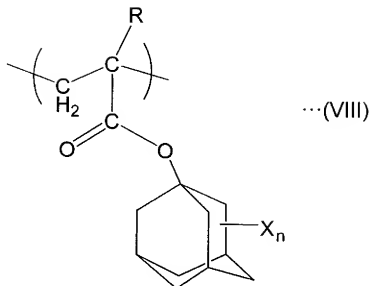
【0027】

構成単位 (a 3) としては、下記一般式 (V I I I) で表される構成単位が好ましいものとしてあげられる。

50

【0028】

【化6】



10

(式中、R は前記に同じであり、X は極性基、n は 1 ～ 3 の整数である。)

20

【0029】

すなわち、式中、極性基 X の数は 1 ～ 3 つ (n の数の範囲) の範囲から選択され、1 つであることが好ましい。

これらの中でも、n が 1 であり、極性基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが好ましい。

【0030】

構成単位 (a3) は、(A1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、10 ～ 50 モル%、好ましくは 20 ～ 40 モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、耐ドライエッチング性、イオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性を向上させることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【0031】

(A1) 成分は、さらに、構成単位 (a1)、構成単位 (a2) 及び (a3) 以外の構成単位を含んでもよい。

例えば、構成単位 (a2)、構成単位 (a3) 以外の多環式の脂環式炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a4) が挙げられる。α-低級アルキル基については上記と同様である。

【0032】

構成単位 (a4)

ここで、構成単位 (a4) において、「構成単位 (a2) 及び (a3) 以外」とは、これらと重複しないという意味であり、多環式の脂環式炭化水素基 (多環式基) は、飽和、不飽和のいずれでもよいが、飽和であることが好ましい。そして、前記構成単位 (a3) におけるものと同様な多数の多環式基が挙げられる。

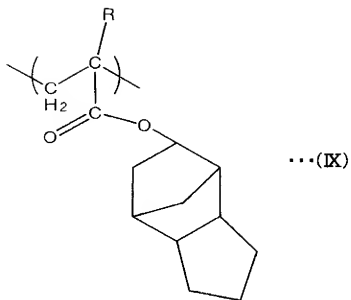
40

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれた少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

構成単位 (a4) として、具体的には、下記 (IX) ～ (XI) の構造のものを例示することができる。

【0033】

【化 7】



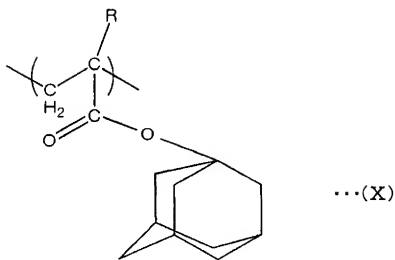
10

(式中、R は前記に同じである。)

【 0 0 3 4 】

20

【化 8】

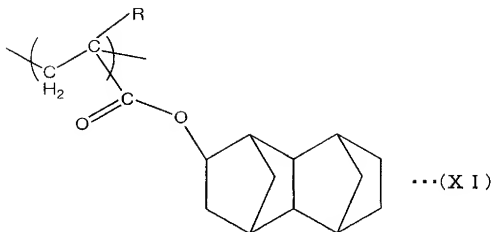


30

(式中、R は前記に同じである。)

【 0 0 3 5 】

【化 9】



10

(式中、R は前記に同じである。)

【0036】

構成単位 (a 4) は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1 ~ 25 モル %、好ましくは 10 ~ 20 モル % 含まれていると好ましい。

20

【0037】

(A 1) 成分の樹脂の質量平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準) は、特に限定するものではないが、5000 ~ 30000 が好ましく、6000 ~ 20000 がより好ましい。

【0038】

(A 1) 成分は、通常共重合体とされる。

(A 1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

【0039】

30

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1)、構成単位 (a 2) 及び構成単位 (a 3) を必須とし、これらの構成単位に合計が (A 1) 成分中、80 モル % 以上、さらには 90 モル % 以上であることが好ましい。(A 1) 成分は 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

また、(A) 成分には、(A 1) 成分の他に、特性の調整等を目的として、本発明の目的が達成される範囲内で、例えば Ar F エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂として用いられている樹脂を 1 種または 2 種以上任意に配合することができる。低価格化の点からは、(A) 成分中、(A 1) 成分が 50 質量 % 以上、好ましくは 70 質量 % 以上 (100 質量 % であってもよい) であることが好ましい。

【0040】

40

混合する樹脂成分としては、例えば、前記構成単位 (a 1) とは異なる酸解離性溶解抑制基を有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸から誘導される構成単位 (a 5) と、前記構成単位 (a 2)、構成単位 (a 3)、及び構成単位 (a 4) から選ばれる 1 種以上とを組み合わせた樹脂を用いることができる。中でも、構成単位 (a 5)、構成単位 (a 2)、及び構成単位 (a 3) を必須とし、構成単位 (a 4) を任意に含む樹脂が好ましい。

【0041】

構成単位 (a 5)

構成単位 (a 5) は、構成単位 (a 1) とは異なる酸解離性溶解抑制基を有する ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリル酸から誘導される構成単位 (a 5) である。

この酸解離性溶解抑制基としては、従来、化学増幅型レジスト用の樹脂に用いられてい

50

るものを任意に使用可能であるが、特に、耐ドライエッチング性向上、解像性向上の点からは、多環の脂環式炭化水素基（多環式基）を含有する酸解離性溶解抑制基が好ましく用いられる。

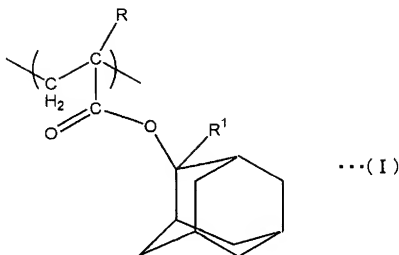
構成単位（a5）としては、前記一般式（I）において、 $R^{11}$  が例えば、多環の脂環式炭化水素基を含有する酸解離性溶解抑制基であるものが好ましく用いられる。この脂環式炭化水素基は飽和でも不飽和でもよいが、飽和であることが好ましい。

この様な多環式基は、例えば A r F エキシマレーザのレジスト組成物用の樹脂成分において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。その中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

より具体的には、下記一般式（I）、（II）又は（III）等が挙げられる。

【0042】

【化10】

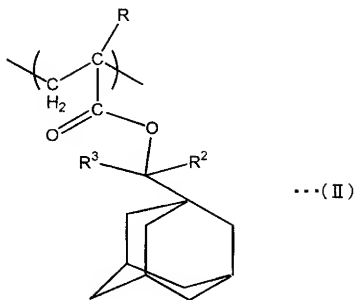


20

（式中、R は前記に同じであり、 $R^1$  は低級アルキル基である。）

【0043】

【化11】



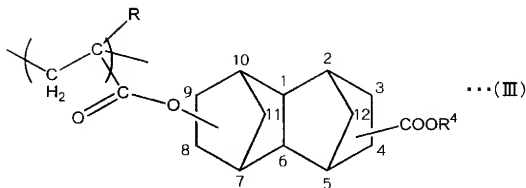
40

（式中、R は前記に同じであり、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立に低級アルキル基である。）

【0044】

50

【化 12】



10

(式中、R は前記に同じであり、 $R^4$  は第三級アルキル基である。)

【0045】

式中、 $R^1$  としては、炭素数 1～5 の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数 2 以上、好ましくは 2～5 のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が

20

【0046】

前記  $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数 1～5 の低級アルキル基であると好ましい。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

より具体的には、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立して、上記  $R^1$  と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。中でも、 $R^2$ 、 $R^3$  が共にメチル基である場合が工業的に好ましく、具体的には、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル ( $\alpha$ -低級アルキル) アクリレートから誘導される構成単位を挙げることができる。

30

【0047】

前記  $R^4$  は、*tert*-ブチル基や *tert*-アミル基のような第三級アルキル基であり、*tert*-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

また、基  $\text{COOR}^4$  は、式中に示したテトラシクロデカニル基の 3 または 4 の位置に結合しているが、これらは異性体が混合していることから、結合位置を特定できない。また、( $\alpha$ -低級アルキル) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基も同様に式中に示した 8 または 9 の位置に結合するが、結合位置の特定はできない。

【0048】

混合する樹脂 (A2) において、構成単位 (a5) は、樹脂 (A2) の全構成単位の合計に対して、解像性に優れることから、20～60 モル% が好ましく、30～50 モル% がより好ましい。

40

樹脂 (A2) において、構成単位 (a2)、構成単位 (a3)、構成単位 (a4) の配合割合や質量平均分子量等の好ましい条件は、(A1) 成分と同様とされる。

(A) 成分全体の質量平均分子量の好ましい範囲も (A1) 成分と同様とされる。

【0049】

(B) 成分

本発明において、(B) 成分は、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、

50

ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

#### 【0050】

オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

#### 【0051】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（エチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（プロピルスルホニルオキシイミノ）-p-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

#### 【0052】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1, 3-ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルプロパン（化合物A、分解点135℃）、1, 4-ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルプロパン（化合物B、分解点147℃）、1, 6-ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルヘキサン（化合物C、融点132℃、分解点145℃）、1, 10-ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルデカン（化合物D、分解点147℃）、1, 2-ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルエタン（化合物E、分解点149℃）、1, 3-ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルプロパン（化合物F、分解点153℃）、1, 6-ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルヘキサン（化合物G、融点109℃、分解点122℃）、1, 10-ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメチルスルホニルデカン（化合物H、分解点116℃）などを挙げるができる。

#### 【0053】

10

20

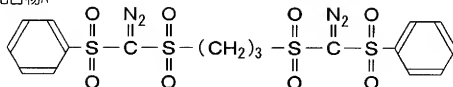
30

40

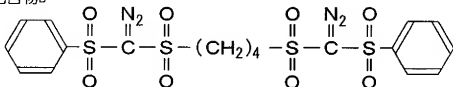


【化 1 3】

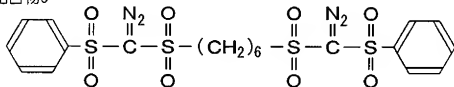
化合物A



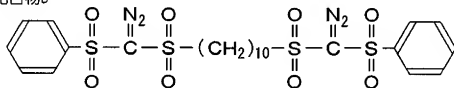
化合物B



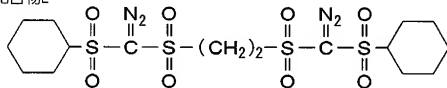
化合物C



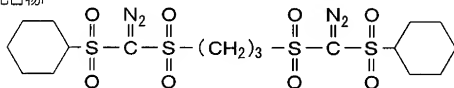
化合物D



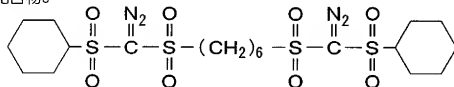
化合物E



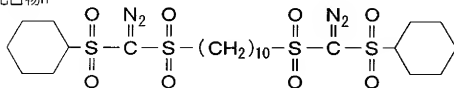
化合物F



化合物G



化合物H



【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

(B)成分としては、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないおそれがあり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

#### 【0055】

(D)含窒素有機化合物

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

#### 【0056】

(E)成分

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

#### 【0057】

その他の任意成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト層の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### 【0058】

有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる

10

20

30

40

50

。

有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを１種または２種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（ＥＬ）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、２種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【００５９】

本発明においては、特に、有機溶剤が、乳酸エチル（ＥＬ）を含むものであると好ましい。これにより、後述するレジスト層を厚膜とする用途において、レジスト組成物の固形分濃度を２０質量％程度の比較的低濃度としても、厚膜のレジスト層を容易に得ることができる。

この様な観点から、有機溶剤中のＥＬの好ましい濃度は６０質量％超、好ましくは７０質量％以上とされる。１００質量％でもよいが、レジスト層のひび割れが生じやすくなるおそれがあるので、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）を混合して用いることが好ましい。ひび割れ抑制の観点からは、ＰＧＭＥＡの濃度は有機溶剤中、５～４０質量％、好ましくは１０～２０質量％とされる。

有機溶剤の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度２～２０質量％、好ましくは５～１５質量％の範囲内とされる。

#### 【００６０】

本発明のボジ型レジスト組成物は、イオンインプランテーション（イオン注入）用ボジ型レジスト組成物として、価格とイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性に優れ好適である。

中でも、上記ＥＬとＰＧＭＥＡの混合溶媒を用いたボジ型レジスト組成物を用いて膜厚１．０～２．０ $\mu$ m、好ましくは１．０～１．５ $\mu$ mのレジスト層（レジストパターン）を形成し、これをイオンインプランテーション工程に用いると、レジスト層（レジストパターン）にひび割れが起こらず、イオン遮断性にも優れ、特に好ましい。よって、この様なプロセスを適用したイオンインプランテーション用として、さらに好適である。

#### 【００６１】

〔レジストパターン形成方法及びエッチング〕

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ボジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、８０～１５０℃の温度条件下、プレバークを４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施し、これに露光装置を用いて所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、８０～１５０℃の温度条件下、ＰＥＢ（露光後加熱）を４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施す。

次いでこれをアルカリ現像液、例えば０．１～１０質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

場合によっては、上記アルカリ現像後ポストバーク工程を含んでもよいし、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けてもよい。ポ

10

20

30

40

50

ストバークの条件は例えば 90 ~ 150 °C、30 ~ 90 秒とされる。

#### 【0062】

ついで、このレジストパターンをマスクとして、その下の基板をエッチングする。エッチング法は、ウェットエッチングでもよいし、ドライエッチングでもよい。ウェットエッチングの場合は、例えば 20 質量%程度の濃度のフッ酸（フッ化水素酸）溶液に 3 分間程度浸漬させて行う。ドライエッチングの場合は例えばテトラフルオロメタンやトリフルオロメタンなどのハロゲン系のガス、ヘリウムガスや酸素ガス等を用いて行う。

本発明においては、低価格であり、ドライエッチング耐性に優れている。さらには、ウェットエッチング後のレジストパターンのはがれが生じにくいという効果も得られる。よって、最近加工精度の点からよく用いられるドライエッチングを選択することもできるし、ウェットエッチングを選択することもでき自由度が高い。

#### 【0063】

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、i 線、g 線、h 線等の紫外線、ArF エキシマレーザ、KrF エキシマレーザ、F<sub>2</sub> エキシマレーザ、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X 線、軟 X 線等の放射線を用いて行うことができる。

本発明にかかるボジ型レジスト組成物は、特に、i 線用の露光装置、KrF エキシマレーザ用の露光装置や ArF エキシマレーザ用の露光装置を用いた厚膜のレジスト層を形成する用途に好適である。コストダウンの点からは i 線用の露光装置、KrF エキシマレーザ用の露光装置を用いることが好適である。微細加工の点からは ArF エキシマレーザ用の露光装置が好適である。

厚膜のレジスト層とは、例えばプレバーク後の膜厚が 0.6 ~ 2.0 μm、好ましくは 1.0 ~ 1.5 μm の範囲であることを示す。

#### 【0064】

##### 【イオンインプランテーション方法】

本発明のイオンインプランテーション方法は、本発明のボジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト層を形成し、該レジスト層に対して選択的に露光処理を行い、アルカリ現像してレジストパターンを形成した後、該レジストパターンをマスクとして、イオンインプランテーションを行うものである。

イオンインプランテーション方法自体は、公知であり、目的とする物質をイオン化し、静電的に加速して固体中（基板上の薄膜）に注入するものである。このイオン注入時のイオン加速エネルギーとして、10 ~ 200 keV のエネルギー負荷がレジストパターンに加わり、レジストパターンが破壊されることがある。イオン源としては、ホウ素、りん、砒素、アルゴンなどのイオンが挙げられる。基板上の薄膜としては、ケイ素、二酸化ケイ素、チカル珪素、アルミニウムなどが挙げられる。

本発明方法においては、このようなイオンインプランテーション方法に上記ボジ型レジスト組成物を用いればよい。

#### 【0065】

前記（A1）成分は、例えば波長 193 nm の光に対して、グラム吸光係数 0.11 / g m 以上（測定方法：石英ガラス基板上に前記（A1）成分の溶液を塗布し、120 °C で 60 秒間乾燥し、膜厚 1.0 μm の膜を設け、これを分光光度計にて 193 nm の波長で計測する公知の方法）と透明性が高いので、0.6 ~ 2.0 μm、好ましくは 1.0 ~ 1.5 μm の厚膜用途であっても使用可能である。また、厚膜のレジスト層を形成する場合、反射防止膜を形成しなくても露光光の反射等による定在波の影響を低減でき、スタンディングウェーブ等のパターンの形状劣化が生じにくいという効果がある。この効果は、反射防止膜を必要としないイオンインプランテーション方法に特に有効である。

#### 【0066】

本発明においては、鎖状の第三級アルキル基からなる酸解離性溶解抑制基を有する構成単位（a1）を用いることができるため、大幅な価格低減を図ることができる。また、要求される耐ドライエッチング性やイオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの

10

20

30

40

50

耐破壊性も満足できる。

ここで、構成単位(a1)の様に、鎖状の第三級アルキル基からなる酸解離性溶解抑制基を有するアクリル系樹脂は、従来、耐ドライエッチング性に著しく劣ると考えられ、用いられていなかった。例えば特許文献1、段落[0029]には単環の脂環式基を含む酸解離性溶解抑制基であっても耐ドライエッチング性の点では不十分であることが記載されており、鎖状の第三級アルキル基であればさらに耐ドライエッチング性が劣ることが示唆されている。したがって、従来の技術常識からすれば、本発明の課題である「耐ドライエッチング性」の観点から、構成単位(a1)を採用するはずもなかった。

これに対して、本発明者は、構成単位(a1)、構成単位(a2)及び構成単位(a3)の組み合わせにより、構成単位(a1)を導入しても、要求される耐ドライエッチング性やイオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性が得られるということを見出し、価格低減と耐ドライエッチング性というふたつの目的を同時に実現する本発明を完成させるに至ったものである。また、低価格でイオン注入工程時のイオン遮断性やレジストパターンの耐破壊性の目的も達成したものである。

本発明においては、さらに、ウェットエッチング性(ウェットエッチング後にレジスト層と基板との界面のはがれが生じにくい特性)に優れるという効果も得られる。

また、本発明においては、解像性も比較的良好である。

#### 【実施例】

##### 【0067】

(合成例1：ポリマー1)

下記構成単位(a1)40モル%、構成単位(a2)40モル%、構成単位(a3)20モル%からなる樹脂成分(ポリマー1)を合成した。当該ポリマー1の質量平均分子量は8660、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は1.78であった。

##### 【0068】

構成単位(a1)：前記一般式(1)においてR=メチル基であり、 $R^{11} = \text{tert-ブチル基}$ である構成単位。

構成単位(a2)：前記一般式(VII)においてR=メチル基である構成単位。

構成単位(a3)：前記一般式(VIII)においてR=メチル基であり、n=1であり、Xが水酸基で、かつアダマンチル基の3位の位置に結合している構成単位。

##### 【0069】

(合成例2：ポリマー2)

下記構成単位(a1)40モル%、構成単位(a2)40モル%、構成単位(a3)20モル%からなる樹脂成分(ポリマー2)を合成した。当該ポリマー2の質量平均分子量は9000、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は1.78であった。

##### 【0070】

構成単位(a1)：前記一般式(1)においてR=メチル基であり、 $R^{11} = \text{tert-ブチル基}$ である構成単位。

構成単位(a2)：前記一般式(VII)においてR=メチル基である構成単位。

構成単位(a3)：前記一般式(VIII)においてR=メチル基であり、n=1であり、XがCN基で、かつアダマンチル基の3位の位置に結合している構成単位。

##### 【0071】

(比較合成例1：ポリマー3)

下記構成単位(a5)40モル%、構成単位(a2)40モル%、構成単位(a3)20モル%からなる樹脂成分(ポリマー3)を合成した。当該ポリマー3の質量平均分子量は13000、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は1.93であった。

##### 【0072】

構成単位(a5)：前記一般式(I)においてR=メチル基で、 $R^{11}$ がメチル基である2-メチルアダマンチルメタクリレートから誘導される構成単位。

構成単位(a2)：前記一般式(VII)においてR=メチル基である構成単位。

構成単位(a3)：前記一般式(VIII)においてR=メチル基であり、n=1であり

10

20

30

40

50

、Xが水酸基で、かつアダマンチル基の3位の位置に結合している構成単位。

【0073】

(実施例1)

上記ポリマー1〔(A1)成分に相当〕を(A)成分として用い、以下の材料とともに有機溶剤に溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A)成分:100質量部

(B)成分:トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート (A)成分100質量部に対して2質量部

有機溶剤:EL/PGMEA=9/1(質量比)の混合溶剤 (A)成分100質量部に対して408質量部(レジスト溶液として、固形分20%濃度)

(D)成分:トリエタノールアミン (A)成分100質量部に対して0.1質量部

【0074】

(実施例2)

上記ポリマー2〔(A1)成分に相当〕を(A)成分として用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。

【0075】

(比較例)

上記ポリマー3を(A)成分として用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。なお、該ポリマーは、2-メチルアダマンチルメタクリレートから誘導される構成単位を用いているので、低コストは達成されない。

【0076】

(評価方法及び結果)

1)ウェットエッチングによる剥がれ1

試験方法1)

酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成したシリコン基板1(90℃-35秒の条件でヘキサメチルジシラザン処理済)の上に、スピナーを用いてポジ型レジスト組成物を塗布し、ホットプレート上でプリベーク条件120℃、60秒でプリベークし、プリベーク後のレジスト層の膜厚1.3μmのレジスト層を形成した。

その後、ArF露光装置NSR-S302(製品名 ニコン社製;NA(開口数)=0.62/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー(193nm)をマスクパターンを介して選択的に露光した。

なお、このとき、0.5μmライン&スペースのパターンが1:1で形成される最適な露光量にて露光を行った。

そして、130℃、60秒の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて45秒間、現像を行った。なお、このときスキャンタイプのLDノズルを用いた。

【0077】

このようにして、300μmのサイズのパターンを形成した後、100℃、60秒の条件でポストベークを行い、20質量%程度の濃度のフッ酸(フッ化水素酸)溶液に3分間程度浸漬させてウェットエッチングを行った後、パターンの剥がれについて電子顕微鏡にて観察した。

【0078】

試験方法2)ウェットエッチングによる剥がれ2

150℃-35秒の条件でヘキサメチルジシラザン処理することにより、酸化膜を形成したシリコン基板2を用いた以外は試験方法1と同様にして評価を行った。

【0079】

結果)

比較例においてはパターンが完全に除去できてしまっていた。

実施例1、2においては、基板とパターンとの界面において、パターンの縁にスリット状のサイドエッチが生じていたが、パターン自体は残っていた。サイドエッチのサイズ(

10

20

30

40

50

パターンの側断面において生じたスリットについての、パターンの縁からスリット先端までの長さ)は、以下の通りであって、いずれもわずかであった。

実施例 1 : 基板 1 1.97  $\mu\text{m}$  ; 基板 2 1.29  $\mu\text{m}$

実施例 2 : 基板 1 2.47  $\mu\text{m}$  ; 基板 2 2.17  $\mu\text{m}$

【0080】

## 2) 解像性及び形状の観察

基板 1 を用いて、0.5  $\mu\text{m}$  ライン & スペースのパターンが 1 : 1 で形成される最適な露光量にて露光を行った。その結果、実施例 1、2、比較例のボジ型レジスト組成物は、いずれも 0.5  $\mu\text{m}$  のライン & スペースまで十分に解像し、パターン倒れも生じなかった。

また、パターン形状はいずれも矩形であり、定在波の影響はなかった。

【0081】

## 3) 耐ドライエッチング評価方法及び結果

実施例 1、2 について、それぞれ基板 1 を用いて、0.5  $\mu\text{m}$  のレジストパターンを形成した後、東京応化工業製エッチング装置を用いて次の条件でドライエッチングを行った。

また、ここでは比較として、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂をベース樹脂とする一般的な K r F エキシマレーザ用レジスト組成物を用いた。

条件：

エッチングガスの種類と流量；

テトラフルオロメタン 30 c c / m i n . とトリフルオロメタン 30 c c / m i n . とヘリウム 100 c c / m i n . の混合ガス

圧力；300 m m T o r r

出力；600 w

時間；120 秒

その結果、実施例 1 と実施例 2 のレジストパターンは、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂をベース樹脂とする K r F レジストに比べ、レジスト膜残存量が 90 % あり、かなり良好な耐ドライエッチング性を示した。

【0082】

## 4) イオン遮断性の評価方法及び結果

実施例 1、実施例 2 について、公知のイオン注入装置にて、イオン遮断性を評価したところ、イオン遮断性は満足いくものであった。またイオン注入時のイオン加速エネルギーとして、10 ~ 200 k e V のエネルギー負荷がレジストパターンに加わったが、レジストパターンが破壊されることもなかった。また、形成されたレジストパターンは、反射防止膜を形成しないにもかかわらず、スタンディングウェーブのない良好なパターンの形状であった。

【0083】

この様に本発明に係る実施例 1、2 では、耐ドライエッチング性、イオン注入時のイオン遮断性に対破壊性が良好であった。そのため、価格低減と耐ドライエッチング性の両立が可能であることがわかった。また、価格低減とイオン遮断性、耐破壊性の両立が可能であることがわかった。解像性も実用上問題のないレベルであった。さらに、ウェットエッチング特性が良好であった。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 紳一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 岩井 武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

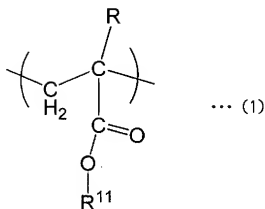
(72)発明者 林 亮太郎

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41

CC03 FA17

【要約の続き】



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基、R<sup>11</sup>は鎖状の第三級アルキル基からなる酸解離性溶解抑制基を示す。)

【選択図】 なし